

研究简报

固相萃取/气相色谱-质谱联用技术快速测定水中有机磷酸酯阻燃剂与增塑剂

何丽雄^{1,2}, 曹曙霞^{1,2}, 曾祥英^{1*}, 于志强¹, 盛国英¹, 傅家谟¹

(1. 有机地球化学国家重点实验室, 广东省环境资源利用与保护重点实验室, 中国科学院广州地球化学研究所, 广东 广州 510640; 2. 中国科学院大学, 北京 100049)

摘要: 利用固相萃取(SPE)技术快速富集表层水中的有机磷酸酯类化合物,并结合气相色谱-质谱联用(GC-MS)分析技术,建立了快速测定水中7种常用磷酸酯类化合物的方法。考察了SPE小柱和洗脱溶剂的影响,最终选择Oasis HLB(200 mg)作为固相萃取小柱,乙酸乙酯为洗脱溶剂。对实验室纯水加标实验、实际环境水样加标实验的研究表明,该方法具有良好的回收率和重现性。在实验室纯水加标实验中,目标化合物的回收率为(74 ± 12)% ~ (118 ± 3.0)%;在实际环境水样加标实验中,目标化合物的回收率为(62 ± 6.9)% ~ (121 ± 2.2)%。仪器检出限为4~15 μg/L。采用该方法考察了珠江表层水、东江表层水和广州某污水处理厂出水中7种常用磷酸酯类化合物的分布现状和含量水平。

关键词: 有机磷酸酯; 阻燃剂; 增塑剂; 固相萃取; 气相色谱-质谱

中图分类号: O657.63; TQ414.2 文献标识码: A 文章编号: 1004-4957(2013)04-0437-05

doi: 10.3969/j.issn.1004-4957.2013.04.008

Determination of Organophosphate Flame Retardants and Plasticizers in Water Using Solid Phase Extraction Coupled with GC-MS

HE Li-xiong^{1,2}, CAO Shu-xia^{1,2}, ZENG Xiang-ying^{1*}, YU Zhi-qiang¹, SHENG Guo-ying¹, FU Jia-mo¹

(1. State Key Laboratory of Organic Geochemistry, Guangdong Provincial Key Laboratory of Utilization and Protection of Environmental Resources, Guangzhou Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510640, China; 2. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

Abstract: Organophosphate esters(OPs) are widely used as flame retardants and plasticizers. A rapid method for the determination of seven OPs in water was developed based on enrichment via solid-phase extraction(SPE) and determination by gas chromatography-mass spectrometry(GC-MS). The SPE cartridge and elution solvent were optimized, consequently, Oasis HLB(200 mg) cartridge was chose as extractive cartridge and ethyl acetate was selected as elution solvent. Under the optimized conditions, the developed method was verified using the blank spiked and the matrix spiked, and acceptable recoveries and good reproducibilities were achieved, with recoveries of(74 ± 12)% - (118 ± 3.0)% and(62 ± 6.9)% - (121 ± 2.2)% for the blank spiked and the matrix spiked, respectively. The instrumental detection limits(IDLs) for specific chemicals were in the range of 4 - 15 μg/L. The established method was proved to be efficient via measurement on the occurrence and concentrations of the 7 OPs in two surface water samples collected from the Pearl River, and effluent from a waste water treatment plant(WWTP) in Guangzhou.

Key words: organophosphate esters; flame retardant; plasticizer; solid-phase extraction; GC-MS

有机磷酸酯(Organophosphate esters, OPs)是一大类应用广泛的阻燃剂和增塑剂。根据其侧链基团的不同可将OPs分成两组: 一组为氯代OPs,如磷酸三(2-氯)乙酯(TCEP)、磷酸三(2-氯)丙酯

收稿日期: 2012-11-20; 修回日期: 2012-12-19

基金项目: 国家自然科学基金重点项目(41130752)

* 通讯作者: 曾祥英, 博士, 副研究员, 研究方向: 环境毒害污染物及其风险评估, Tel: 020-85292391, E-mail: zengxy@gig.ac.cn

(TCPP) 和磷酸三(1,3-二氯)丙酯(TDCPP); 另一组为非氯代 OPs, 其侧链基团为烷烃或芳烃, 如磷酸三丁酯(TBP)、磷酸三丁氧基乙酯(TBEP)、磷酸三苯酯(TPhP) 和磷酸三甲苯酯(TTP) 等。由于侧链基团不同, OPs 的理化性质差异显著(见表 1), 用途也不尽相同, 例如, 氯代 OPs 常用作阻燃剂, 而非氯代的 OPs 则多用作增塑剂^[1-2]。

多溴联苯醚(PBDEs) 曾是应用最广泛的一类阻燃剂, 但由于其潜在的毒性、持久性以及生物富集性, 欧洲于 2004 年全面禁用五溴联苯醚和八溴联苯醚。OPs 作为替代品, 其产量逐年增加; 2008 年欧盟又大范围禁用了十溴联苯醚, 磷酸酯阻燃剂的需求更是大幅上升。据不完全统计, 欧盟 2006 年对氯代 OPs 的年消耗量为 91 000 吨, 比 2004 年增长了 8.3%; 而国内 2007 年 OPs 产量已经超过了 7 万吨。它们主要应用于聚氨酯泡沫、塑料泡沫、树脂、涂料和纺织品等, 而非氯代 OPs 作为阻燃性的增塑剂在液压油、地板蜡、聚氨酯泡沫和印刷版电路中也有广泛的应用^[1-3]。由于 OPs 主要以物理方式而非化学键合方式添加在产品中, 因此, 在这些产品的生产、使用以及回收处理过程中, OPs 极易逃逸挥发进入周围环境中。目前, 有报道在大气^[3-5]、表层水和沉积物^[6-9]、污水和污泥^[7,10], 甚至在生物样品以及人体样品中均检测出 OPs^[11-14], 研究人员对 OPs 毒理学深入研究后发现其毒理效应显著, 如 TPhP、TBP 和 TBEP 具有神经毒性, 而 TCEP 对动物有致癌作用, TDCPP 能干扰激素水平, TBP 和人体新居综合征也具有显著的相关性^[1-2,15-16]。伴随其产量的显著增加, 目前 OPs 污染已引起了各国政府的高度关注, 其污染现状、毒理效应和环境行为等成为环境领域的研究热点。本文利用固相萃取技术结合气相色谱-质谱分析, 建立了一种快速有效检测水中 7 种常用 OPs 的分析方法。

表 1 7 种常见有机磷酸酯阻燃剂/增塑剂^[17]

Table 1 Seven widely used organophosphate esters(OPs) flame retardants/plasticizers^[17]

| Compound | Abbreviation | CAS No. | $\log K_{ow}$ | Water solubility (水溶解度) $\rho/(mg \cdot L^{-1})$ | Vapor pressure (饱和蒸汽压) (mm Hg) |
|---|--------------|------------|---------------|--|--------------------------------------|
| Tributyl phosphate(磷酸三丁酯) | TBP | 126-73-8 | 4.0 | 280 | 1.13×10^{-3} |
| tris-(2-Butoxyethyl) phosphate(磷酸三丁氧基乙酯) | TBEP | 78-51-3 | 3.75 | 1 100 | 2.50×10^{-8} |
| tris-(2-Chloroethyl) phosphate(磷酸三(2-氯)乙酯) | TCEP | 115-96-8 | 1.44 | 7 000 | 6.13×10^{-2} |
| tris-(2-Chloropropyl) phosphate(磷酸三(2-氯)丙酯) | TCPP | 13674-84-5 | 2.59 | 1 200 | 2.02×10^{-5} |
| tris-(1,3-Dichloro-propyl) phosphate (磷酸三(1,3-二氯)丙酯) | TDCPP | 13674-87-8 | 3.65 | 7 | 7.36×10^{-8} |
| Triphenyl phosphate(磷酸三苯酯) | TPhP | 115-86-6 | 4.59 | 1.9 | 6.28×10^{-6} |
| Tritotyl phosphate(磷酸三甲苯酯) | TTP | 1330-78-5 | 5.11 | 0.36 | 6.00×10^{-7} |

1 实验部分

1.1 仪器、材料与试剂

固相萃取小柱 Oasis HLB(200 mg, 6 mL) 购自于美国 Waters 公司; Bond Elut Plexa(200 mg, 6 mL) 和 UCT SSH2P(200 mg, 6 mL) 分别为美国 Varian Inc. 和美国 Sepax Technologies 产品。GF/F 滤膜(0.45 μm , $\Phi 47mm$) 购于英国 Whatman international Ltd., 使用前 450 $^{\circ}C$ 灼烧 4 h 去除可能的干扰杂质。

所用试剂均为色谱纯, 甲醇购于北京百灵威公司, 乙酸乙酯、二氯甲烷和正己烷均购于德国 CNW Technologies GmbH, 乙腈购于德国 Merck Co.; 7 种 OPs 标样购于美国 Sigma-Aldrich 公司, 包括 TBP(99%)、TPhP(99%)、TCEP(97%)、TBEP(94%)、TTP(90%)、TDCPP(97%) 和 TCPP(99.5%)。回收率指示物氘代磷酸三丁酯(d_{27} -TBP, 98%) 购于加拿大 C/D/N Isotopes 公司; 内标六甲基苯(HMB, 99.5%) 购于德国 Ehrenstofer-Schäfer Bgm-Schlosser 实验室; 实验所用的超纯水来自锐思捷科学仪器有限公司的实验室超纯水系统。

1.2 目标化合物的固相萃取

固相萃取小柱依次用 3 mL 洗脱溶剂、3 mL 甲醇和 3 mL 水活化, 然后通过大流量采样管将水样加载到萃取小柱上, 控制水样速度为 5~10 mL/min。上样结束后用 1 mL 甲醇-水(1:99, 体积比) 洗涤小柱, 抽干; 再用一定体积的洗脱溶剂洗脱回收目标化合物, 收集洗脱液。用柔和氮气吹至近干后, 正己烷定容, 加入内标六甲基苯待检测。

1.3 目标化合物的仪器分析

利用岛津 2010 GC-MS 完成样品的定性定量分析。色谱柱为 TG-5MS(Thermo Scientific, 30 m × 0.25 mm × 0.25 μm)。进样口和接口温度分别为 290 °C 和 300 °C, 采用不分流模式进样, 进样量为 1 μL。载气为氦气, 流速 1 mL/min。升温程序为: 70 °C 保留 2 min 后以 10 °C/min 升至 160 °C, 再以 5 °C/min 升至 295 °C, 保留 10 min。采用 EI 源, 离子源温度 220 °C。

2 结果与讨论

2.1 固相萃取小柱的筛选

由于本研究中 7 种目标化合物的理化性质差异较大, 为了确保 7 种化合物同时分析并获得较好的回收率和重现性, 选择 3 种聚合物型的固相萃取小柱(Oasis HLB、UCT SSH2P 和 Bond Elut Plexa 固相萃取小柱) 进行实验。并以实验室纯水加标样品(100 mL, 加标浓度 100 ng/L) 来考察 3 种固相萃取小柱对目标化合物的富集效果, 各进行 6 个平行样品分析, 不同小柱的回收率如图 1 所示。从图中可以看出, Bond Elut Plexa 小柱对 7 种 OPs 的回收率偏低, 各化合物的回收率为 (37 ± 24)% ~ (81 ± 9.9)%, 其中对疏水性较强的化合物的回收率更低, 如 TTP 和 TPhP 的回收率不足 60%。UCT SSH2P 小柱的回收率也不理想 [(51 ± 23)% ~ (99 ± 3.3)%], 疏水性较强的化合物, 其回收率偏低且平行性较差, 如 TTP 的平均回收率为 51%, RSD 为 23%。相比之下, 无论是疏水性较强的 OPs(如 TTP 和 TPhP), 还是亲水性较强的 OPs(如 TCEP 和 TCPP), Oasis HLB 小柱均表现出良好的回收率和重复性, 平均回收率为 85%~109%, RSD 为 3%~9%。因此本实验选用 Oasis HLB 小柱进行萃取。

2.2 洗脱溶剂的选择

采用实验室纯水加标样品(100 mL, 加标浓度 100 ng/L) 考察了乙酸乙酯、甲醇、甲醇-二氯甲烷(1:1) 和甲醇-乙酸乙酯(1:1) 4 种不同极性溶剂或混合溶剂对目标化合物的洗脱效果, 每种洗脱溶剂的用量均为 7 mL, 各进行 6 个平行样品分析。各洗脱溶剂的回收率如图 2 所示。

从图 2 可以看出, 4 种洗脱溶剂对 TCPP、TDCPP、TPhP 和 TTP 均有良好的回收率。洗脱溶剂甲醇对 TBEP 和 TBP 的回收率均较低。且后 3 种洗脱溶剂对 TCEP 的回收率均很低, 分别为 (10 ± 1.5)%、(12 ± 11)% 和 (13 ± 8.3)%, 分析可能与其理化性质(水溶解度 7 000 mg/L, log_{K_{ow}} 1.44) 以及填料性质有关, 但乙酸乙酯对 TCEP 的回收率可达 (96 ± 4.3)%, 较为理想。因此, 针对本研究中 7 种磷酸酯类阻燃剂和增塑剂, 选择 Oasis HLB 萃取小柱, 并用乙酸乙酯作为洗脱溶剂, 可以获得良好的回收率和重复性。

2.3 方法的线性范围与仪器检出限

在选定的仪器分析条件下, 于 50~450 amu 范围内对各目标化合物进行全扫描, 确定各组分的保留时间和特征离子。选择离子扫描模式对实际样品进行定量分析, 分时间段进行扫描, 各扫描时间段扫描 1~3 种化合物, 各化合物的定量和定性离子如表 2 所示。

采用外标法建立工作曲线, 发现各目标化合物在 0.05~5 mg/L 范围内有良好的线性关系($r^2 = 0.9936 \sim 0.9999$)。配制浓度接近空白的标样, 连续进样 7 次, 测得相对标准偏差(RSD) 为 2%~9%; 并以其标准偏差计算得仪器的检出限^[4](见表 2)。

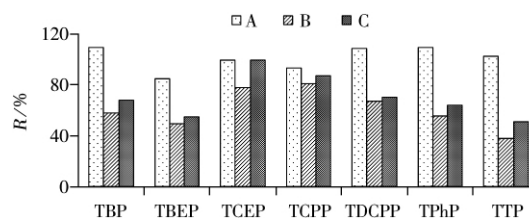


图 1 不同萃取小柱上 OPs 的回收率

Fig. 1 Recoveries of 7 OPs from different cartridges
A: Oasis HLB; B: Bond Elut Plexa; C: UCT SSH2P

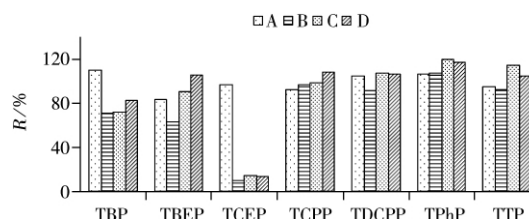


图 2 不同洗脱溶剂下 OPs 的回收率

Fig. 2 Recoveries of 7 OPs using different elution solvents
A: ethyl acetate; B: methanol; C: methanol-dichloromethane (1:1); D: methanol-ethyl acetate (1:1)

表 2 磷酸酯化合物的定性离子、定量离子、仪器检出限及重复性

Table 2 Qualitative ions, quantitative ions, instrumental detection limits (IDLs) and repeabilities of 7 OPs

| Compound | Quantitative ion | | Qualitative ion (<i>m/z</i>) | <i>r</i> ² | IDL $\rho/(\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$ | RSD (<i>n</i> = 7, %) |
|----------|------------------|----------|-----------------------------------|-----------------------|---|---------------------------|
| | (<i>m/z</i>) | | | | | |
| TBP | 99 | 155, 211 | | 0.999 9 | 8 | 6 |
| TBEP | 199 | 299 | | 0.999 0 | 4 | 2 |
| TCEP | 249 | 143 | | 0.998 3 | 10 | 7 |
| TCPP | 277 | 279 | | 0.999 5 | 8 | 7 |
| TDCPP | 379 | 191, 381 | | 0.993 6 | 15 | 9 |
| TPhP | 325 | 326 | | 0.999 6 | 10 | 8 |
| TTP | 368 | 368 | | 0.999 8 | 10 | 7 |

2.4 方法的精密度与重现性

分别配制 100 mL 实验室纯水加标(加标浓度分别为 50、100、500 ng/L) 和 500 mL 纯水加标(加标浓度分别为 50、100、500 ng/L) 作为空白加标,各浓度平行 6 个样品。同时采用珠江表层水做实际环境水样加标(基质加标) 研究,探讨基质对目标化合物回收率的影响。用于基质加标研究的实际水样分别为 100 mL(加标浓度分别为 50、100、500 ng/L) 以及 500 mL 实际水样加标(加标浓度分别为 50、100、500 ng/L),各浓度平行 6 个样品。采用优化的 SPE 条件完成水样中目标化合物的富集和洗脱。不同体积、不同浓度的空白加标和基质加标样品的回收率见表 3。

表 3 空白加标和基质加标样品中 7 种 OPs 的回收率与相对标准偏差(*n* = 6)Table 3 Recoveries and relative standard deviations (RSDs) of 7 OPs in spiked blank and spiked matrix sample (*n* = 6) /%

| | 100 mL spiked blank sample | | | 500 mL spiked blank sample | | | 100 mL spiked matrix sample | | | 500 mL spiked matrix sample | | |
|-------|----------------------------|-----------|-----------|----------------------------|-----------|----------|-----------------------------|-----------|-----------|-----------------------------|-----------|------------|
| | 50 ng/L | 100 ng/L | 500 ng/L | 50 ng/L | 100 ng/L | 500 ng/L | 50 ng/L | 100 ng/L | 500 ng/L | 50 ng/L | 100 ng/L | 500 ng/L |
| TBP | 94 ± 8.6* | 103 ± 11 | 102 ± 8.5 | 113 ± 7 | 95 ± 2.0 | 108 ± 8 | 102 ± 9.2 | 106 ± 6.9 | 106 ± 4.8 | 104 ± 9.0 | 114 ± 2.8 | 92 ± 4.9 |
| TBEP | 83 ± 7.5 | 80 ± 8.0 | 92 ± 5.5 | 92 ± 12 | 105 ± 8.9 | 84 ± 13 | 86 ± 10 | 96 ± 10 | 94 ± 3.1 | 86 ± 8.0 | 110 ± 7.3 | 111 ± 7.7 |
| TCEP | 90 ± 2.2 | 99 ± 6.4 | 98 ± 6.9 | 116 ± 17 | 107 ± 0.8 | 97 ± 10 | 88 ± 4.9 | 108 ± 12 | 99 ± 12 | 87 ± 5.3 | 103 ± 11 | 106 ± 11.6 |
| TCPP | 94 ± 5.9 | 93 ± 9.1 | 98 ± 5.4 | 110 ± 12 | 101 ± 0.8 | 102 ± 8 | 101 ± 3.7 | 104 ± 9.3 | 95 ± 12 | 103 ± 3.8 | 103 ± 6.0 | 105 ± 6.2 |
| TDCPP | 83 ± 2.7 | 106 ± 6.2 | 107 ± 3.6 | 91 ± 14 | 118 ± 3.0 | 88 ± 14 | 112 ± 3.0 | 102 ± 3.9 | 97 ± 9.9 | 114 ± 4.7 | 107 ± 3.0 | 108 ± 13.4 |
| TPhP | 83 ± 6.4 | 105 ± 8.0 | 106 ± 3.1 | 101 ± 11 | 103 ± 4.3 | 97 ± 10 | 94 ± 3.9 | 99 ± 5.8 | 89 ± 5.6 | 95 ± 3.8 | 121 ± 2.2 | 118 ± 12.9 |
| TTP | 79 ± 7.5 | 97 ± 8.5 | 94 ± 1.5 | 96 ± 11 | 89 ± 11 | 74 ± 12 | 64 ± 12 | 72 ± 6.6 | 72 ± 7.9 | 62 ± 6.9 | 87 ± 3.6 | 99 ± 3.5 |

* average recovery ± RSD(平均回收率 ± 相对标准偏差)

从表 3 可以看出,本方法对水中有机磷酸酯表现出良好的回收率和重现性。在 100 mL 空白加标样品中,3 个不同浓度水平的加标回收率为(79 ± 7.5)% ~ (107 ± 3.6)%。500 mL 空白加标样品的回收率也较为理想,为(74 ± 12)% ~ (118 ± 3.0)%。研究还发现,即使对疏水性较强的化合物 TTP($\text{Log}K_{\text{ow}} = 5.11$),其回收率也较理想(79 ± 7.5)% ~ (97 ± 8.5)%。

对于基质加标样品的研究表明,不同体积、不同加标浓度条件下各化合物的回收率在可接受范围(62 ± 6.9)% ~ (121 ± 2.2)%。但相较于纯水加标,基质加标中 TTP 的回收率相对较低(62 ± 6.9)% ~ (99 ± 3.5)% ,这可能与实际环境水样中有机质的存在有关^[18]。

空白加标和基质加标的研究表明,本研究建立的方法能快速富集水体中的 OPs,方法简便快捷,具有良好的回收率和重现性。

2.5 方法的验证

采用本方法测定了实际环境样品中 7 种 OPs 化合物的分布和含量水平。表层水(500 mL) 分别采集于珠江主干和东江石龙段,污水取自于广州某市政污水处理厂出水。水样置于棕色采样瓶中,加入叠氮化钠后立刻运回实验室,过 GF/F 膜去除颗粒物后置于 4 °C 冰箱冷藏保存,2 d 内完成固相萃取(SPE)过程。在优化条件下测定,结果表明,珠江表层水、东江表层水以及污水厂外排水均检出上述 7 种目标化合物(见表 4)。其中,珠江主干表层水中各化合物的浓度为 11.6 ~ 178.5 ng/L、东江表层水中为 5.5 ~ 76.4 ng/L、污水处理厂出水中为 2.2 ~ 58.3 ng/L。从化合物分布特征看,主要污染物为 TBEP、TCPP 和 TCEP。在每个样品中,这 3 种化合物所占的比例均超过 70%;而 TPhP 和 TTP 由于疏水性较强、水溶性较低,其在水相中的含量相对较低,主要分配在沉积物和悬浮颗粒中,这一结果与

国外报道相似^[19-20]。

表4 表层水和污水中7种OPs含量
Table 4 Concentrations of 7 OPs in surface water and wastewater $\rho/(\text{ng} \cdot \text{L}^{-1})$

| Sample | TBP | TBEP | TCEP | TCPP | TDCPP | TPhP | TTP | $\Sigma 7\text{OPs}$ |
|---|-------|-------|-------|-------|-------|------|------|----------------------|
| Surface water in Zhujiang River(珠江主干表层水) | 102.8 | 178.5 | 127.7 | 137.5 | 35.4 | 22.6 | 11.6 | 616.1 |
| Surface water in Dongjiang River(东江石龙表层水) | 26.3 | 46.3 | 25.5 | 76.4 | 11.9 | 5.5 | 18.4 | 210.2 |
| Effluent from WWTP(污水处理厂出水) | 7.7 | 53.2 | 31.0 | 58.3 | 9.6 | 3.9 | 2.2 | 165.8 |

3 结论

本文建立了一种快速检测水中7种有机磷酸酯的方法。选用 Oasis HLB(200 mg) 固相萃取小柱, 以乙酸乙酯为洗脱溶剂, 采用 GC-MS 进行定性和定量分析。不同体积、不同浓度的空白加标和基质加标实验显示方法具有良好的稳定性和回收率。将此方法用于珠江主干表层水、东江石龙表层水和广州某污水处理厂出水的检测, 均检测到有机磷酸酯化合物, 总浓度分别为 616.1、210.2、165.8 ng/L, 主要污染物为 TBEP、TCPP 和 TCEP。

参考文献:

- [1] Van der Veen I, de Boer J. *Chemosphere*, **2012**, 88(10): 1119-1153.
- [2] Wang X W, Liu J F, Yin Y G. *Prog. Chem.* (王晓伟, 刘景富, 阴永光. 化学进展), **2010**, 22: 1984-1992.
- [3] Stapleton H M, Klosterhaus S, Eagle S, Fuh J, Meeker J D, Blum A, Webster T F. *Environ. Sci. Technol.*, **2009**, 43: 7490-7495.
- [4] Van den Eede N, Dirtu A C, Neels H, Covaci A. *Environ. Int.*, **2011**, 37: 454-461.
- [5] Takigami H, Suzuki G, Hirai Y, Ishikawa Y, Sunami M, Sakai S I. *Environ. Int.*, **2009**, 35(4): 688-693.
- [6] Bollmann U E, Möller A, Xie Z, Ebinghaus R, Einax J W. *Water Res.*, **2012**, 46(2): 531-538.
- [7] Rodil R, Quintana J B, Concha-Graña E, López-Mahía P, Muniategui-Lorenzo S, Prada-Rodríguez D. *Chemosphere*, **2012**, 86(10): 1040-1049.
- [8] García-López M, Rodríguez I, Cela R. *J. Chromatogr. A*, **2009**, 1216(42): 6986-6993.
- [9] Chung H W, Ding W H. *Anal. Bioanal. Chem.*, **2009**, 395(7): 2325-2334.
- [10] Chen X J, Bester K. *Anal. Bioanal. Chem.*, **2009**, 395(6): 1877-1884.
- [11] Schindler B K, Förster K, Angerer J. *J. Chromatogr. B*, **2009**, 877(4): 375-381.
- [12] Campone L, Piccinelli A L, Ostman C, Rastrelli L. *Anal. Bioanal. Chem.*, **2010**, 397: 799-806.
- [13] Chen D, Letcher R J, Chu S G. *J. Chromatogr. A*, **2012**, 1220: 169-174.
- [14] Sheldon L S, Hites R A. *Environ. Sci. Technol.*, **1978**, 12(10): 1188-1194.
- [15] Reemtsma T, Quintana J B, Rodil R, García-López M, Rodríguez I. *TrAC Trends Anal. Chem.*, **2008**, 27: 727-737.
- [16] Meeker J D, Stapleton H M. *Environ. Health Perspect.*, **2010**, 118(3): 318-323.
- [17] <http://www.syrres.com/what-we-do/databaseforms.aspx?id=386>.
- [18] Rodríguez I, Calvo F, Quintana J B, Rodil R, Cela R. *J. Chromatogr. A*, **2006**, 1108(2): 158-165.
- [19] Martínez-Carballo E, González-Barreiro C, Sitka A, Scharf S, Gans O. *Sci. Total Environ.*, **2007**, 388: 290-299.
- [20] Andresen J A, Grundmann A, Bester K. *Sci. Total Environ.*, **2004**, 332: 155-166.